

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 P-37399	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO1/04132	国際出願日 (日.月.年) 17.05.01	優先日 (日.月.年) 17.05.00
出願人(氏名又は名称) 鐘淵化学工業株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08L51/04, C08L55/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08L51/04, C08L55/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 09-278978 A (電気化学工業株式会社) 28. 10月. 1997 (28. 10. 97) 特許請求の範囲、段落0008-段落0009、段落0013-段落0016	1-18
A	特許請求の範囲、段落0008-段落0009、段落0013-段落0016 ファミリーなし	19-20
	JP 06-240100 A (モンサント化成株式会社) 30. 8月. 1994 (30. 08. 94)	

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
17. 07. 01

国際調査報告の発送日
31.07.01

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
原田 隆興



4 J 9167

電話番号 03-3581-1101 内線 3455



C (続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	特許請求の範囲、段落0001、段落0014-段落0015、段落0020-段落0021、段落0025-段落0026	1-18
A	特許請求の範囲、段落0001、段落0014-段落0015、段落0020-段落0021、段落0025-段落0026 ファミリーなし	19-20
A	JP 10-324787 A (株式会社クラレ) 8. 12月. 1998 (08. 12. 98) 特許請求の範囲 ファミリーなし	1-20



(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年11月22日 (22.11.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/88032 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 51/04, 55/02
(21) 国際出願番号: PCT/JP01/04132
(22) 国際出願日: 2001年5月17日 (17.05.2001)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ: 特願2000-144397 2000年5月17日 (17.05.2000) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒530-0005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 三枝一範 (SAE-GUSA, Kazunori) [JP/JP]; 〒654-0035 兵庫県神戸市
(81) 指定国 (国内): CA, CN, KR, US.
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
添付公開書類:
— 国際調査報告書
2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: GRAFT COPOLYMER COMPOSITION AND VINYL CHLORIDE RESIN COMPOSITION CONTAINING THE SAME

(54) 発明の名称: グラフト共重合体組成物及びそれを含む塩化ビニル系樹脂組成物

(57) Abstract: A vinyl chloride resin composition which has excellent impact resistance and is suitable for use in the production of a pipe, window frame, joint, fence, door, switch box, etc. The resin composition contains as an impact modifier a graft copolymer composition which is obtained by blending (A) a graft copolymer which is a graft copolymer comprising a rubbery polymer having a glass transition temperature of 0°C or lower as a backbone and an alkyl methacrylate polymer as a branch and which has an average particle diameter of 0.15 μ or larger with (B) a graft copolymer which is the same as the graft copolymer (A) except that it has an average particle diameter of 0.03 to 0.13 μ .

(57) 要約:

耐衝撃性に優れ、パイプ、窓枠、継ぎ手、フェンス、ドア、スイッチボックスなどの製造に好適に使用しうる塩化ビニル系樹脂組成物を提供する。

ガラス転移温度が0°C以下であるゴム状重合体を幹ポリマーとして含み、メタクリル酸アルキルエステル系重合体をグラフト成分として含むグラフト共重合体であって、平均粒子径が0.15 μ m以上のグラフト共重合体(A)と、前記グラフト共重合体であって、平均粒子径が0.03~0.13 μ mのグラフト共重合体(B)とを混合して得られるグラフト共重合体組成物を耐衝撃性改質剤として用いる。

WO 01/88032 A1



明 細 書

グラフト共重合体組成物及びそれを含む塩化ビニル系樹脂組成物

技術分野

本発明は、特定の粒子径分布を有するグラフト共重合体組成物に関する。さらに、本発明は、該グラフト共重合体組成物を含有する塩化ビニル系樹脂組成物に関する。詳しくは、成形体に耐衝撃性を付与する目的で塩化ビニル系樹脂組成物に含有させて用いられ、延性的な破壊の評価の代表例である落錘強度および脆性的な破壊の評価の代表例であるシャルピー強度を良好なバランスで発現させるグラフト共重合体組成物に関する。さらに本発明は、良好な落錘強度およびシャルピー強度をバランス良く有し、しかも優れた耐衝撃性有する成形体の製造に使用され、例えば押出成形などによるパイプ・窓枠・継ぎ手などの成形体の製造に好適に使用され得る塩化ビニル系樹脂組成物に関する。さらに本発明は、落錘強度およびシャルピー強度のバランスが良好であり、耐衝撃性に優れた成形体に関する。

背景技術

従来、塩化ビニル系樹脂の耐衝撃性を改良するための強化剤としては、ブタジエン系ゴムにメチルメタクリレート、スチレンなどをグラフト重合させた、いわゆるMBS樹脂が開発されている。またMBS樹脂を用いる方法の他にも、塩化ビニル系樹脂の耐衝撃性を改良する方法について種々検討されてきている。

しかしながら、近年、塩化ビニル系樹脂の利用分野においては、実用強度との関係から様々な評価方法で高い耐衝撃強度を有することが要求されている。例えばパイプにおいては、運搬したり、地中に埋めたりする際の打撃による破損に耐え得る指標である落錘強度と共に、傷が発生して、衝撃を受けた際の傷部のノッチ効果により容易に破損することに耐え得る指標であるシャルピー強度の両方に優れることが必要とされてきている。

発明の開示

本発明の目的は、成形体に耐衝撃性を付与するために塩化ビニル系樹脂に配合して用いられ、落錘強度およびシャルピー強度を良好なバランスで発現することができる樹脂改質剤を提供することである。

さらに本発明の目的は、得られる成形体の落錘強度およびシャルピー強度のバランスが良好であり、耐衝撃性に優れた塩化ビニル系樹脂組成物を提供することである。

さらに本発明の目的は、落錘強度およびシャルピー強度のバランスが良好であり、耐衝撃性に優れた成形体を提供することである。

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、特定の粒子径分布を有するグラフト共重合体組成物を用いることにより、上記の目的を達成できることを見だし、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明によれば、下記構成のグラフト共重合体組成物および塩化ビニル系樹脂組成物が提供されて、上記目的が達成される。

1. 〔1〕 (i) ブタジエン単量体およびアクリル酸アルキルエステル単量体の少なくともいずれかで構成されている単量体 (a-1) 50~100重量%、芳香族ビニル単量体 (a-2) 0~50重量%、単量体 (a-1) および単量体 (a-2) と共重合可能なビニル単量体 (a-3) 0~20重量%、ならびに非共役多官能性単量体 (a-4) 0~5重量%からなる単量体またはその混合物 (a) (以下便宜上、単量体混合物 (a) という) を重合して得られ、かつガラス転移温度が0℃以下であるゴム状重合体 (a') を50~90重量%の割合で含み、

(ii) メタクリル酸アルキルエステル単量体 (b-1) 10~100重量%、アクリル酸アルキルエステル単量体 (b-2) 0~60重量%、芳香族単量体 (b-3) 0~90重量%、シアン化ビニル単量体 (b-4) 0~25重量%ならびに上記単量体 (b-1)、単量体 (b-2)、単量体 (b-3) および単量体 (b-4) と共重合可能なビニル単量体 (b-5) 0~20重量%からなる単量体およびその混合物 (b) (以下便宜上、単量体混合物 (b) という) を重合して得られる重合体 (b') を10~50重量%の割合で含み (ここで、ゴム状重合体 (a') と重合体 (b') の合計は100重量%である)、そして

- (iii) 平均粒子径が $0.15\mu\text{m}$ 以上である、
ゴム状重合体 (a') を幹ポリマーとして、これに単量体混合物 (b) をグラフト共重合して得られるグラフト共重合体 (A)、および、
〔2〕 (i) 上記ゴム状重合体 (a') を $50\sim 90$ 重量%の割合で含み、
(ii) 上記重合体 (b') を $10\sim 50$ 重量%の割合で含み (ここで、ゴム状重合体 (a') と重合体 (b') の合計は 100 重量%である)、そして、
(iii) 平均粒子径が $0.03\sim 0.13\mu\text{m}$ である、
ゴム状重合体 (a') を幹ポリマーとして、これに単量体混合物 (b) をグラフト共重合して得られるグラフト共重合体 (B)、
を混合して得られ、かつ上記グラフト共重合体 (A) がグラフト共重合体 (A) と上記グラフト共重合体 (B) との合計量の 5 重量%以上 50 重量%未満を占めることを特徴とするグラフト共重合体組成物。
2. グラフト共重合体 (A) がグラフト共重合体 (A) と上記グラフト共重合体 (B) との合計量の $10\sim 40$ 重量%を占めることを特徴とする上記1に記載のグラフト共重合体組成物。
3. グラフト共重合体 (A) がグラフト共重合体 (A) と上記グラフト共重合体 (B) との合計量の $15\sim 35$ 重量%を占めることを特徴とする上記2に記載のグラフト共重合体組成物。
4. グラフト共重合体 (A) の平均粒子径が $0.16\sim 0.5\mu\text{m}$ であることを特徴とする上記1に記載のグラフト共重合体組成物。
5. グラフト共重合体 (A) の平均粒子径が $0.17\sim 0.28\mu\text{m}$ であることを特徴とする上記4に記載のグラフト共重合体組成物。
6. グラフト共重合体 (B) の平均粒子径が $0.05\sim 0.12\mu\text{m}$ であることを特徴とする上記1に記載のグラフト共重合体組成物。
7. 単量体 ($a-1$) が、 $0\sim 25$ 重量%のブタジエン単量体と $75\sim 100$ 重量%のアクリル酸アルキルエステル単量体 (ここで、両者の合計は 100 重量%である) とから構成されていることを特徴とする上記1に記載のグラフト共重合体組成物。
8. 単量体 ($a-1$) がアクリル酸アルキルエステル単量体のみから構成されて

いることを特徴とする上記7に記載のグラフト共重合体組成物。

9. 単量体混合物(a)に、芳香族ビニル単量体(a-2)が含有されていないことを特徴とする上記1に記載のグラフト共重合体組成物。

10. 単量体混合物(a)に、ビニル単量体(a-3)が含有されていないことを特徴とする上記1に記載のグラフト共重合体組成物。

11. 単量体混合物(a)に含有されている非共役多官能性単量体(a-4)の割合が0.1~3重量%であることを特徴とする上記1に記載のグラフト共重合体組成物。

12. メタクリル酸アルキルエステル単量体(b-1)に、メチルメタクリレート単量体が60~100重量%の割合で含有されていることを特徴とする上記1に記載のグラフト共重合体組成物。

13. メタクリル酸アルキルエステル単量体(b-1)に、メチルメタクリレート単量体が80~100重量%の割合で含有されていることを特徴とする上記12に記載のグラフト共重合体組成物。

14. 単量体混合物(b)に、メタクリル酸アルキルエステル単量体(b-1)が60~100重量%の割合で、アクリル酸アルキルエステル単量体(b-2)が0~40重量%割合で、各々含有されていることを特徴とする上記1に記載のグラフト共重合体組成物。

15. 単量体混合物(b)に、芳香族ビニル単量体(b-3)が0~10重量%の割合含有されていることを特徴とする上記1に記載のグラフト共重合体組成物。

16. 単量体混合物(b)に、芳香族ビニル単量体(b-3)が含有されていないことを特徴とする上記15に記載のグラフト共重合体組成物。

17. 単量体混合物(b)に、シアン化ビニル単量体(b-4)が含有されていないことを特徴とする上記1に記載のグラフト共重合体組成物。

18. 単量体混合物(b)に、ビニル単量体(b-5)が含有されていないことを特徴とする上記1に記載のグラフト共重合体組成物。

19. 上記1に記載のグラフト共重合体組成物1~30重量%と塩化ビニル系樹脂(C)99~70重量%(ここで、両者の合計は100重量%である)とを混合して得られることを特徴とする塩化ビニル系樹脂組成物。

20. 上記19に記載の塩化ビニル系樹脂組成物を成形してなる成形体。

発明を実施するための最良の形態

本発明のグラフト共重合体組成物は、前記したように、

〔1〕 (i) ブタジエン単量体およびアクリル酸アルキルエステル単量体の少なくともいずれかで構成されている単量体 (a-1) 50~100重量%、芳香族ビニル単量体 (a-2) 0~50重量%、単量体 (a-1) および単量体 (a-2) と共重合可能なビニル単量体 (a-3) 0~20重量%、ならびに非共役多官能性単量体 (a-4) 0~5重量%からなる単量体混合物 (a) を重合して得られ、かつガラス転移温度が0℃以下であるゴム状重合体 (a') を50~90重量%の割合で含み、

(ii) メタクリル酸アルキルエステル単量体 (b-1) 10~100重量%、アクリル酸アルキルエステル単量体 (b-2) 0~60重量%、芳香族単量体 (b-3) 0~90重量%、シアン化ビニル単量体 (b-4) 0~25重量%ならびに上記単量体 (b-1)、単量体 (b-2)、単量体 (b-3) および単量体 (b-4) と共重合可能なビニル単量体 (b-5) 0~20重量%からなる単量体混合物 (b) を重合して得られる重合体 (b') を10~50重量%の割合で含み (ここで、ゴム状重合体 (a') と重合体 (b') の合計は100重量%である)、そして

(iii) 平均粒子径が0.15 μm 以上である、

ゴム状重合体 (a') を幹ポリマーとして、これに単量体混合物 (b) をグラフト共重合して得られるグラフト共重合体 (A)、および、

〔2〕 (i) 上記ゴム状重合体 (a') を50~90重量%の割合で含み、

(ii) 上記重合体 (b') を10~50重量%の割合で含み (ここで、ゴム状重合体 (a') と重合体 (b') の合計は100重量%である)、そして、

(iii) 平均粒子径が0.03~0.13 μm である、

ゴム状重合体 (a') を幹ポリマーとして、これに単量体混合物 (b) をグラフト共重合して得られるグラフト共重合体 (B)、

を混合して得られ、かつ上記グラフト共重合体 (A) がグラフト共重合体 (A)

と上記グラフト共重合体(B)との合計量の5重量%以上50重量%未満を占めることを特徴とする。

本発明の大きな特徴の1つは、耐衝撃改良剤として特定の相異なる平均粒子径を有する2種類のグラフト共重合体を用いられていることである。この特徴により、成形体による衝撃エネルギー吸収量に大きく寄与するクレーズ変形と剪断降伏変形の両方が同時に十分な程度にまで引き起こされ、結果として落錘強度およびシャルピー強度をバランス良く向上できるものと推定される。

本発明に用いられるグラフト共重合体(A)は、ガラス転移温度が0℃以下のゴム状重合体(a')を幹ポリマーとして含み、重合体(b')をグラフト成分として含むグラフト共重合体である。

本発明のグラフト共重合体はコア-シェル型が形成されてもよく、この場合、該グラフト共重合体(A)のコア層を形成するゴム状重合体(a')は1層のみの層構造を有するものであってもよく、2層以上の多層構造を有するものであってもよい。同様にシェル層を形成する重合体(b')も1層のみの層構造を有するものであってもよく、2層以上の多層構造を有するものであってもよい。

グラフト共重合体(A)は、通常、ゴム状重合体(a')を幹ポリマーとして用い、これに単量体混合物(b)をグラフト共重合することにより得られる。多くの場合、ゴム状重合体(a')を固形分として含むゴムラテックス(a'')の存在下で単量体混合物(b)をグラフト共重合させて得られる。

ゴム状重合体(a')は、ブタジエン単量体およびアクリル酸アルキルエステル単量体の少なくともいずれかで構成されている単量体(a-1)(以下の「ブタジエンおよび/またはアクリル酸アルキルエステルの単量体(a-1)」と同義である)、芳香族ビニル単量体(a-2)、単量体(a-1)および単量体(a-2)と共重合可能なビニル単量体(a-3)(以下、「共重合性ビニル単量体(a-3)」という)、ならびに非共役多官能性単量体(a-4)を含む単量体混合物(a)を重合して得られる重合体である。該単量体混合物(a)を例えば乳化重合させることによってゴム状重合体(a')を含むゴムラテックス(a'')を得ることができる。乳化重合法により前記ゴム状重合体(a')を得た場合には、該ゴム状重合体(a')は水性媒体中に分散されたゴムラテックス(a

'))の状態のままで単量体混合物(b)とのグラフト共重合に用いることができる。

なお、本発明では、便宜上、上記単量体混合物(a)は、ブタジエンおよび／またはアクリル酸アルキルエステルの単量体(a-1)のみからなる場合を含んだ概念として取り扱っている。さらに、上記単量体混合物(b)も、便宜上、単量体(b-1)のみからなる場合を含んだ概念として取り扱っている。

ブタジエンおよび／またはアクリル酸アルキルエステルの単量体(a-1)のブタジエンとしては、通常1,3-ブタジエンが用いられる。アクリル酸アルキルエステルは、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物から得られる成形体の耐衝撃強度の改良効果を損なうことなく耐候性を向上させる成分である。アクリル酸アルキルエステルの代表例としては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなどの炭素数1~8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これらブタジエンおよびアクリル酸アルキルエステルは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

ブタジエンおよび／またはアクリル酸アルキルエステルの単量体(a-1)の使用量は、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物から得られる成形体の耐衝撃性を充分に向上させるために、ゴム状重合体(a')を得る際の重合成分全量の50~100重量%である。

ブタジエンおよび／またはアクリル酸アルキルエステルの単量体(a-1)に含まれるブタジエンとアクリル酸アルキルエステルの割合は、特に限定されない。塩化ビニル系樹脂組成物から得られる成形体に高度な耐候性を付与する場合には、ブタジエンとアクリル酸アルキルエステルの合計量を100重量%として、ブタジエンが0~25重量%であり、かつアクリル酸アルキルエステルが75~100重量%であることが好ましく、ブタジエンが0~12重量%であり、かつアクリル酸アルキルエステル88~100重量%であることがより好ましく、ブタジエンが0重量%であり、アクリル酸アルキルエステルが100重量%であることが最も好ましい。

芳香族ビニル単量体(a-2)は、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物から得ら

れる成形体の透明性を向上させる作用を有し、グラフト共重合体 (A) の屈折率と塩化ビニル系樹脂 (C) の屈折率との差がなるべく小さくなるように調整するために用いられる。芳香族ビニル単量体 (a-2) の代表例としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレンなどを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これら芳香族ビニル単量体は単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

芳香族ビニル単量体 (a-2) の使用量は、ブタジエンおよび／またはアクリル酸アルキルエステルの単量体 (a-1) の使用量が相対的に少なくなつて所望物性を有するゴム状重合体 (a') が得られにくくなることを避けるために、ゴム状重合体 (a') を得る際の重合成分全量の0~50重量%である。成形体が透明性を必要としない場合や耐衝撃強度を重要視する場合には、芳香族ビニル単量体 (a-2) の使用量は0~25重量%とすることが好ましく、0重量%とすることが最も好ましい。

共重合性ビニル単量体 (a-3) は、グラフト共重合体 (A) と塩化ビニル系樹脂 (C) との相溶性の微調整を行うために用いられる成分である。ビニル単量体 (a-3) の代表例としては、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル単量体や、4-ヒドロキシブチルアクリレートなどを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これらビニル単量体は単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

前記共重合性ビニル単量体 (a-3) の使用量は、ブタジエンおよび／またはアクリル酸アルキルエステルの単量体 (a-1) の使用量が相対的に少なくなつて所望物性を有するゴム状重合体 (a') が得られにくくなることを避けるために、ゴム状重合体 (a') を得る際の重合成分全量の0~20重量%であり、好ましくは0~10重量%、より好ましくは0重量%である。

非共役多官能性単量体 (a-4) は、得られるゴム状重合体 (a') 中に架橋構造を形成させるために用いられる成分である。非共役多官能性単量体 (a-4) の代表例としては、例えばジビニルベンゼン、アリルアクリレート、アリルメタクリレートなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。非共役多官能性単量体 (a-4) として、上記に例示した単量体に加えて、マクロマーと

呼ばれる両末端にラジカル重合可能な官能基を有する分子、例えば α 、 ω -ジメタクリロイロキシポリオキシエチレンなどを用いることもできる。これら非共役多官能性単量体(a-4)は単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

非共役多官能性単量体(a-4)の使用量は、ブタジエンおよび／またはアクリル酸アルキルエステルの単量体(a-1)の使用量が相対的に少なくなつて所望物性を有するゴム状重合体(a')が得られにくくなることを避けるために、ゴム状重合体(a')を得る際の重合成分全量の0～5重量%であり、好ましくは0.1～3重量%である。

ゴム状重合体(a')を得る方法には特に限定がなく、ブタジエンおよび／またはアクリル酸アルキルエステルの単量体(a-1)、芳香族ビニル単量体(a-2)、ビニル単量体(a-3)、ならびに非共役多官能性単量体(a-4)をそれぞれ所望量含有した単量体混合物(a)に、水性媒体、重合開始剤、乳化剤などを配合し、例えば通常の乳化重合法によって重合させ、ゴムラテックス(a'')に含有させた状態で得る方法などを採用することができる。

ゴム状重合体(a')を得る際の単量体混合物(a)の添加方法および重合方法には特に限定がない。重合は一段階で行ってもよく、また多段階で行ってもよい。単量体混合物(a)の添加は、まとめて一括で添加してもよく、連続して添加してもよく、二段階以上に分け、各段階毎に一括してあるいは連続して添加してもよい。

単量体混合物(a)は、前述のごとく前記ブタジエンおよび／またはアクリル酸アルキルエステルの単量体(a-1)、芳香族ビニル単量体(a-2)、共重合性ビニル単量体(a-3)、ならびに非共役多官能性単量体(a-4)のそれぞれ所望量をあらかじめ混合する方法以外に、水性媒体、開始剤、乳化剤などがあらかじめ導入された反応容器中に、ブタジエンおよび／またはアクリル酸アルキルエステルの単量体(a-1)、芳香族ビニル単量体(a-2)、ビニル単量体(a-3)、ならびに非共役多官能性単量体(a-4)のそれぞれ所望量をおのおの別々に、あるいはそれらのいくつかの組み合わせで別々に導入し、反応容器中で攪拌混合して、ミセルの形で得ることもできる。この場合にも、反応容器

内を重合開始可能な条件に移行することにより、例えば通常の乳化重合法によって単量体混合物 (a) を重合させ、ゴムラテックス (a'') に含有させた状態でゴム状重合体 (a') を得ることができる。

かくして得られるゴム状重合体 (a') のガラス転移温度は、塩化ビニル系樹脂組成物から最終的に得られる成形体に大きな変形速度が加えられた場合であっても、成形体が充分に変形することができるようにするために、0℃以下、好ましくは-30℃以下とされる。

単量体混合物 (b) は、メタクリル酸アルキルエステル単量体 (b-1)、アクリル酸アルキルエステル単量体 (b-2)、芳香族ビニル単量体 (b-3)、シアン化ビニル単量体 (b-4) ならびにこれら単量体 (b-1)、(b-2)、(b-3) および (b-4) と共重合可能なビニル単量体 (b-5) (以下、共重合性ビニル単量体 (b-5) という) からなるものである。

メタクリル酸アルキルエステル単量体 (b-1) は、グラフト共重合体 (A) と塩化ビニル系樹脂 (C) との接着性を向上させ、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物から最終的に得られる成形体の耐衝撃強度を向上させるために用いられる成分である。メタクリル酸アルキルエステル単量体 (b-1) の代表例としては、例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレートなどの炭素数 1~5 のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらメタクリル酸アルキルエステルは単独でまたは 2 種以上を組み合わせる用いることができる。

メタクリル酸アルキルエステル単量体 (b-1) の使用量は、最終的に得られる成形体の耐衝撃強度を充分に向上させるために、単量体混合物 (b) 全量の 10~100 重量%である。

メタクリル酸アルキルエステル単量体 (b-1) に、メチルメタクリレートを、好ましくは 60~100 重量%、より好ましくは 80~100 重量%の割合で含ませることにより、最終的に得られる成形体の耐衝撃強度を特に良好とすることができる。

アクリル酸アルキルエステル単量体 (b-2) は、グラフト共重合体 (A) のグラフト成分の軟化温度を調整することによって、最終的に得られる成形体中に

においてグラフト共重合体が塩化ビニル系樹脂（C）中へ良好に分散することを促進して成形体の耐衝撃強度を向上させるために用いられる成分である。アクリル酸アルキルエステル単量体（b-2）の代表例としては、例えば、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなどの炭素数2～12のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらメタクリル酸アルキルエステルは単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

アクリル酸アルキルエステル単量体（b-2）の使用量は、メタクリル酸アルキルエステル単量体（b-1）の使用量が相対的に少なくなつて、最終的に得られる成形体の耐衝撃強度が十分に向上されなくなることを避けるために、単量体混合物（b）全量の0～60重量％である。

グラフト共重合体（A）と塩化ビニル系樹脂（C）との接着性を十分に維持しながら、同時にバランス良く、最終的に得られる成形体中におけるグラフト共重合体の塩化ビニル系樹脂（C）中への良好な分散を達成するために、単量体混合物（b）に含まれるメタクリル酸アルキルエステル単量体（b-1）とアクリル酸アルキルエステル単量体（b-2）の合計量を100重量％として、メタクリル酸アルキルエステル単量体（b-1）の割合を60～100重量％、アクリル酸アルキルエステル単量体（b-2）の割合を0～40重量％とすることが好ましい。

芳香族ビニル単量体（b-3）は、最終的に得られる成形体の透明性を向上させる作用を有し、グラフト共重合体（A）の屈折率と塩化ビニル系樹脂（C）の屈折率の差がなるべく小さくなるように調整するために用いられる成分である。芳香族ビニル単量体（b-3）の代表例としては、例えば前記芳香族ビニル単量体（a-2）の代表例として例示された単量体などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これら芳香族ビニル単量体は単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

芳香族ビニル単量体（b-3）の使用量は、メタクリル酸アルキルエステル単量体（b-1）の使用量が相対的に少なくなつて、最終的に得られる成形体の耐衝撃強度が十分に向上されなくなることを避けるために、単量体混合物（b）全

量の0～90重量%であり、好ましくは0～10重量%、より好ましくは0重量%である。

シアン化ビニル単量体(b-4)は、グラフト共重合体(A)と塩化ビニル系樹脂(C)との相溶性の微調整を行うために用いられる成分である。シアン化ビニル単量体(b-4)の代表例としては、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらシアン化ビニル単量体は単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

シアン化ビニル単量体(b-4)の使用量は、メタクリル酸アルキルエステル単量体(b-1)の使用量が相対的に少なくなつて、最終的に得られる成形体の耐衝撃強度が十分に向上されなくなることを避けるために、単量体混合物(b)全量の0～25重量%であり、より好ましくは0重量%である。

ビニル単量体(b-5)は、塩化ビニル系樹脂組成物の成形時の加工性の調整などのために用いられる成分である。ビニル単量体(b-5)の代表例としては、例えばメチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらビニル単量体は単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

共重合性ビニル単量体(b-5)の使用量は、メタクリル酸アルキルエステル単量体(b-1)の使用量が相対的に少なくなつて、最終的に得られる成形体の耐衝撃強度が十分に向上されなくなることを避けるために、単量体混合物(b)全量の0～20重量%であり、好ましくは0～10重量%、より好ましくは0重量%である。

本発明に用いられるグラフト共重合体(A)は、既に述べたように、ゴム状重合体(a')を幹ポリマーとして用い、これに単量体混合物(b)をグラフト共重合することにより得られる。単量体混合物(b)はグラフト共重合の結果として重合体(b')を与える。

ゴム状重合体(a')および単量体混合物(b)の使用割合は、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物から最終的に得られる成形体の耐衝撃強度を十分に向上させる観点から、ゴム状重合体(a')が50重量%以上、好ましくは60重量%以上、一方単量体混合物(b)が50重量%以下、好ましくは40重量%以下とな

るようにする。また、グラフト共重合体（A）と塩化ビニル系樹脂（C）との接着性が失われて本発明の塩化ビニル系樹脂組成物から最終的に得られる成形体の耐衝撃強度が十分に向上されないことを避けるために、ゴム状重合体（a'）が90重量%以下、好ましくは87重量%以下、一方単量体混合物（b）が10重量%以上、好ましくは13重量%以上となるようにする。ここで、両者の合計量は100重量%である。

グラフト共重合体（A）を得る方法には特に限定がなく、前述したごとくに調製したガラス転移温度が0℃以下のゴム状重合体（a'）を含むゴムラテックス（a''）に、メタクリル酸アルキルエステル単量体（b-1）、アクリル酸アルキルエステル単量体（b-2）、芳香族ビニル単量体（b-3）、シアン化ビニル単量体（b-4）および共重合性ビニル単量体（b-5）をそれぞれ所望量含有した単量体混合物（b）を添加し、重合開始剤などを配合して通常の重合法によって重合させ、グラフト共重合体ラテックスから粉末状のグラフト共重合体を得る方法などを採用することができる。

なお、単量体混合物（b）の添加方法および重合方法には特に限定がない。重合は、一段階で行ってもよく、多段階で行ってもよい。単量体混合物（b）の添加は、まとめて一括で添加してもよく、連続して添加してもよく、二段階以上に分け、各段階毎に一括してあるいは連続して添加してもよい。

かくして得られるグラフト共重合体（A）の平均粒子径は、シャルピー強度に重要な働きをするクレーズを十分に発生させるために、0.15μm以上であり、好ましくは0.16μm以上である。また、粒子径の上限は、グラフト共重合体（A）の合成に要する時間や収率を考慮して0.5μm以下が好ましい。粒子径のより好ましい範囲は0.17μm以上0.28μm以下である。

なお、平均粒子径が0.15μm以上のグラフト共重合体（A）を得る方法としては、各種の方法を採用することができる。例えばあらかじめ0.15μm程度以上の平均粒子系を有するゴム状重合体（a'）を含むゴムラテックス（a''）を用いる方法、平均粒子径が0.1μm程度以下のゴム状重合体（a'）を含むゴムラテックス（a''）に酸や塩などを添加して、ゴム状重合体（a'）の平均粒子径を0.15μm程度以上に肥大させる方法等が挙げられる。

本発明に用いられるグラフト共重合体(B)は、グラフト共重合体(A)の場合と同様に、通常、前記ゴム状重合体(a')を幹ポリマーとして用い、グラフト成分である重合体(b')を形成する単量体混合物(b)をグラフト共重合させて得られるグラフト共重合体である。多くの場合、ゴム状重合体(a')を固形分として含むゴムラテックス(a'')存在下で単量体混合物(b)を重合させて得られるものである。

ゴム状重合体(a')としては、グラフト共重合体(A)を得る際に用いられるものと同様に、前記例示したブタジエンおよび／またはアクリル酸アルキルエステルの単量体(a-1)、芳香族ビニル単量体(a-2)、ビニル単量体(a-3)および非共役多官能性単量体(a-4)をそれぞれ前記使用量の範囲内で所望量含有した重合成分に、重合開始剤、乳化剤などを配合し、例えば通常の乳化重合法によって重合させて得られたものなどが用いられる。乳化重合法によりゴム状重合体(a')を得た場合には、該ゴム状重合体(a')は水性媒体中に分散されたゴムラテックス(a'')の状態のままで単量体混合物(b)とのグラフト共重合に用いることができる。

ゴム状重合体(a')を得る際の、単量体混合物(a)の重合方法は、グラフト共重合体(A)を得る際と同様に、一段階で行ってもよく、多段階で行ってもよく、特に限定がない。単量体混合物(a)の添加方法も、グラフト共重合体(A)を得る際と同様に、まとめて一括で添加してもよく、連続して添加してもよく、また二段階以上に分け、各段階毎に一括してあるいは連続して添加してもよく、特に限定がない。

かくして得られるゴム状重合体(a')のガラス転移温度は、最終的に得られる成形体に大きな変形速度が加えられた場合であっても充分に変形することができるようにするために、0℃以下、好ましくは-30℃以下である。

単量体混合物(b)としても、前記グラフト共重合体(A)を得る際に用いられるものと同様に、前記例示したメタクリル酸アルキルエステル単量体(b-1)、アクリル酸アルキルエステル単量体(b-2)、芳香族ビニル単量体(b-3)、シアン化ビニル単量体(b-4)および共重合性ビニル単量体(b-5)がそれぞれ前記使用量の範囲内で所望量用いられる。

ゴム状重合体 (a') および単量体混合物 (b) の使用割合は、前記グラフト共重合体 (A) を得る場合と同様に、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物から最終的に得られる成形体の耐衝撃強度を充分に向上させるために、ゴム状重合体 (a') が 50 重量%以上、好ましくは 60 重量%以上であり、一方単量体混合物 (b) が 50 重量%以下、好ましくは 40 重量%以下である。またグラフト共重合体 (A) と塩化ビニル系樹脂 (C) との接着性が失われて本発明の塩化ビニル系樹脂組成物から最終的に得られる成形体の耐衝撃強度が十分に向上しないことを避けるために、ゴム状重合体 (a') が 90 重量%以下、好ましくは 87 重量%以下であり、一方単量体混合物 (b) が 10 重量%以上、好ましくは 13 重量%以上である。ここで、両者の合計量は 100 重量%である。

前記グラフト共重合体 (B) を得る方法としては、前記グラフト共重合体 (A) の場合と同様に、前記のごとく調整したガラス転移温度が 0℃以下のゴム状重合体 (a') を含むゴムラテックス (a'') に単量体混合物 (b) を添加し、重合開始剤などを配合して通常の重合法によって重合し、グラフト共重合体ラテックスから粉末状のグラフト共重合体を得る方法などを採用することができる。

なお、単量体混合物 (b) の添加方法および重合方法には特に限定がない。重合は、一段階で行ってもよく、多段階で行ってもよい。単量体混合物 (b) の添加は、まとめて一括で添加してもよく、連続して添加してもよく、二段階以上に分け、各段階毎に一括してあるいは連続して添加してもよい。

かくして得られるグラフト共重合体 (B) の平均粒子径は、グラフト共重合体 (B) を安定的に製造する観点から、 $0.03\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以上であり、また落錘強度に重要な剪断降伏を起こしやすくする小さい粒子間距離を保持する観点から、 $0.13\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.12\mu\text{m}$ 以下である。

平均粒子径が $0.03\sim 0.13\mu\text{m}$ のグラフト共重合体 (B) を得るには、例えばあらかじめ $0.03\sim 0.13\mu\text{m}$ 程度の平均粒子径を有するゴム状重合体 (a') を用いてもよく、酸や塩などによって、グラフト共重合体 (A) の場合と同様に、粒子径を調整してもよい。

本発明のグラフト共重合体組成物は、グラフト共重合体 (A) とグラフト共重

合体（B）を含有してなるものである。グラフト共重合体（A）がグラフト共重合体（A）と上記グラフト共重合体（B）との合計量に占める割合は、延性的な破壊の評価の代表例である落錘強度と、脆性的な破壊の評価の代表例であるシャルピー強度とを、得られる塩化ビニル系樹脂組成物にバランスよく付与するために、5重量%以上50重量%未満、好ましくは10～40重量%、より好ましくは15～35重量%である。

上記割合でグラフト共重合体（A）およびグラフト共重合体（B）を含有するグラフト共重合体組成物は、塩化ビニル系樹脂用の耐衝撃改良剤として用いることができる。

本発明のグラフト共重合体組成物を得る方法としては、例えば前記グラフト共重合体（A）を含むラテックスと前記グラフト共重合体（B）を含むラテックスを、各々所望量混合した後に、酸もしくは塩で凝固させ、熱処理、脱水処理、乾燥処理して、あるいはラテックスを噴霧乾燥処理して、あるいはラテックスを凝固させた後脱水処理して、あるいは凝固させた後脱水処理し、融解するなどして、粉体もしくはペレットなどとして得ることができる。またグラフト共重合体（A）を含むラテックスとグラフト共重合体（B）を含むラテックスを、各々個別に、酸もしくは塩で凝固させ、熱処理、脱水処理、乾燥処理するなどして、あるいはラテックスを噴霧乾燥処理して、あるいはラテックスを凝固させた後脱水処理して、あるいは凝固させた後脱水処理し、融解するなどして、粉体もしくはペレットなどとした後に、おのおのの所望量を混合することにより得ることができる。

すなわち、前記グラフト共重合体（A）と前記グラフト共重合体（B）の混合は、それらのラテックス同士、またはラテックスを凝固して得たスラリー同士、あるいはおのおのから個別に単離した粉体同士を混合する方法で行ってよく、またそれらグラフト共重合体のいずれか一方を含むラテックスを凝固したのち、他方を含むラテックスを添加し、さらに凝固を進行させ、熱処理、脱水処理および乾燥処理する方法で行ってもよい。

しかしながら、 $0.15\mu\text{m}$ 以上の平均粒子径であるゴム状重合体（ a' ）を含むゴムラテックス（ a'' ）と、 $0.13\mu\text{m}$ 以下の平均粒子径であるゴム状重合体（ a' ）を含むゴムラテックス（ a'' ）とを、それぞれ所望量混合した後に、

単量体混合物 (b) をグラフト共重合する方法は、グラフト共重合時における単量体混合物 (b) の、各粒子径のゴム状重合体 (a') への分配量を制御することが困難であり、結果として所望のグラフト共重合体を得ることが困難なために、本発明のグラフト共重合体組成物を得る方法としては適さない。

本発明のグラフト共重合体組成物には、必要に応じ、安定剤や充填剤、顔料などに代表されるその他の添加剤を含めることができる。

本発明の塩化ビニル系樹脂組成物は、前述したように、本発明のグラフト共重合体組成物と塩化ビニル系樹脂 (C) とからなる。本発明に用いられる塩化ビニル系樹脂 (C) は、塩化ビニルホモポリマーの樹脂であってもよく、塩化ビニル単量体と、塩化ビニル単量体と共重合可能な他の単量体との共重合体からなる樹脂であってもよく、また塩化ビニル樹脂と他の重合体からなる樹脂のブレンドであってもよい。好ましくは、塩化ビニル系樹脂 (C) は塩化ビニル単量体に由来する繰り返し単位を全繰り返し単位中に 70 重量%以上含む。塩化ビニル系樹脂 (C) の平均重合度は、成形時の加工性を考慮すると、600～1500 程度であることが好ましい。

本発明の塩化ビニル系樹脂組成物において、グラフト共重合体組成物と塩化ビニル系樹脂 (C) との合計量にグラフト共重合体組成物が占める割合は、塩化ビニル系樹脂組成物から最終的に得られる成形体の耐衝撃強度を適正に発現させながら、かつ適度な剛性を維持してたわみなどの変形を防ぐ観点から、1～30 重量%、好ましくは 1.2～25 重量%、より好ましくは 1.5～20 重量%である。

本発明の塩化ビニル系樹脂組成物を得る方法は、特に限定されないが、例えばグラフト共重合体組成物および塩化ビニル系樹脂 (C)、必要に応じてそのほかの添加剤を、例えばブレンダーなどを用いて混合する方法などを採用することができる。場合によっては、ブレンダーなどを用い、90～140℃程度まで昇温させながら混合したのち、冷却する方法などを採用することができる。

なお、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物を得るにあたっては、あらかじめグラフト共重合体 (A) およびグラフト共重合体 (B) を混合してグラフト共重合体組成物を調製した後、これと塩化ビニル系樹脂 (C) を混合してもよく、個別に

粉体あるいはペレットなどとして単離されたグラフト共重合体（Ａ）およびグラフト共重合体（Ｂ）と塩化ビニル系樹脂（Ｃ）とを同時に混合してもよく、あるいは個別にグラフト共重合体（Ａ）およびグラフト共重合体（Ｂ）のいずれか一方と塩化ビニル系樹脂（Ｃ）とを混合した後に、他方のグラフト共重合体を混合してもよい。いずれの方法を採用するにせよ、塩化ビニル系樹脂組成物が本発明のグラフト共重合体組成物と塩化ビニル系樹脂（Ｃ）とを所定量含有するように調製されていけばよい。

なお、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物には、グラフト共重合体組成物（グラフト共重合体（Ａ）、グラフト共重合体（Ｂ））および塩化ビニル系樹脂（Ｃ）のほかにも、添加剤、例えば安定剤、滑剤、炭酸カルシウムなどの増量剤、カーボンブラックなどの顔料を、本発明の目的の達成を損なわない範囲で用いることができる。

かくして得られる本発明の塩化ビニル系樹脂組成物は、落錘強度およびシャルピー強度のバランスが良好であり、耐衝撃性に優れたものであるので、例えば通常の押出成形法や射出成形法などにより、例えばパイプ、窓枠、フェンス、ドア、スイッチボックスなどの成形体を製造する際に好適に用いることができる。

本発明の成形体は、上記した本発明の塩化ビニル系樹脂組成物から成形されたものである。従って、本発明の成形体は、落錘強度およびシャルピー強度のバランスが良好であり、耐衝撃性に優れている。成形方法は、特に限定されないが、例えば通常の押出成形法や射出成形法などを用いることができる。本発明の成形体として、例えばパイプ、窓枠、フェンス、ドア、スイッチボックス、およびそれらを構成する部材などが挙げられる。

実施例

次に、本発明を実施例に基づいて具体的詳細に説明するが、本発明は実施例のみに限定されない。

実施例 1

水 200 部（重量部、以下同様）、オレイン酸ナトリウム 0.5 部、硫酸第一鉄（ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）0.002 部、エチレンジアミン四酢酸（以下、「

EDTA」という)・2Na塩0.005部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム0.2部、リン酸三カリウム0.2部を、攪拌機付き重合容器に仕込み、そこへブチルアクリレート99部、ジビニルベンゼン1部およびジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド0.1部の混合液を50℃で10時間かけて連続添加し、重合開始から2.5時間、5時間、7.5時間経過後に、それぞれオレイン酸ナトリウム0.5部を添加し、後重合1時間の後、重合転化率99%、平均粒子径0.08 μ m、ガラス転移温度-43℃のゴム状重合体を含むゴムラテックス(R-1)を得た。

ついで、得られたゴムラテックス(R-1)5部(固形分)、水190部、硫酸第一鉄($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)0.0019部、EDTA・2Na塩0.0048部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム0.19部、リン酸三カリウム0.19部を、攪拌機付き重合容器に仕込み、ブチルアクリレート94.05部、ジビニルベンゼン0.95部およびジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド0.095部の混合液を50℃で9.5時間かけて連続添加し、重合開始から2.5時間、5時間、7.5時間経過後に、それぞれオレイン酸ナトリウム0.2部を添加し、後重合1時間の後、重合転化率99%、平均粒子径0.22 μ m、ガラス転移温度-43℃のゴムラテックス(R-2)を得た。

上記ゴムラテックス(R-2)240部(固形分80部)、水200部、硫酸第一鉄($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)0.002部、EDTA・2Na塩0.004部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム0.1部を、攪拌機付き重合容器に仕込み、混合したのち、昇温して混合物の内温を70℃にした。そののち、メチルメタクリレート18部、エチルアクリレート2部およびクメンハイドロパーオキサイド0.1部の混合液を2時間30分にわたって連続添加し、1時間の後重合を行って平均粒子径0.24 μ mのグラフト共重合体ラテックス(G-1)を得た。

得られたグラフト共重合体ラテックス(G-1)を硫酸で凝固させ、熱処理、脱水処理および乾燥処理に供し、粉末状のグラフト共重合体(A-1)を得た。

一方、ゴムラテックス(R-1)240部(固形分80部)、水200部、硫酸第一鉄($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)0.002部、EDTA・2Na塩0.00

4部およびホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム0.1部を、攪拌機付き重合容器に仕込み、混合したのち、昇温して混合物の内温を70℃にした。そののち、メチルメタクリレート18部、エチルアクリレート2部およびクメンハイドロパーオキサイド0.1部の混合液を2時間30分にわたって連続添加し、1時間の後重合を行って平均粒子径0.09 μ mのグラフト共重合体ラテックス(G-2)を得た。

得られたグラフト共重合体ラテックス(G-2)を硫酸で凝固させ、熱処理、脱水処理および乾燥処理に供し、粉末状のグラフト共重合体(B-1)を得た。

グラフト共重合体(A-1)20重量%とグラフト共重合体(B-1)80重量%との混合樹脂6部、ジオクチル錫メルカプチド(勝田化工社製、商品名:T M-188J、安定剤)1.5部、塩化ビニル樹脂(鐘淵化学工業社製、商品名:S-1001、平均重合度1100)100部および(大協化成工業社製、商品名:RX-890、滑剤)3.5部をブレンダーに投入し、130℃まで昇温させながら混合した後、室温まで冷却して塩化ビニル系樹脂組成物を得た。

得られた塩化ビニル系樹脂組成物を、押出成形機(東芝機械社製、コニカル成形機TEC-55DV)を用いて以下の成形条件(設定温度)で押出成形に供し、幅1インチ(約2.54cm)、肉厚約3mmのパイプを製造した。

[成形条件(設定温度)]

(シリンダー)	C 1	180℃
	C 2	195℃
	C 3	195℃
	C 4	195℃
(アダプター)		180℃
(ダイ)	D 1	185℃
	D 2	190℃
	D 3	195℃
	D 4	200℃
(スクリー)		110℃

次に、得られたパイプの物性として、落錘強度およびシャルピー強度を次の方

法に従って調べた。その結果を表 1 に示す。

(イ) 落錘強度

20 kg の錘を用い、0 °C にてこの錘をパイプ上に垂直落下させ、半数破壊高さ H_{50} (m) を測定した。

(ロ) シャルピー強度

J I S K 7 1 1 1 に記載の方法に準拠してシャルピー強度 (kJ/m^2) を測定した (試験片形状: J I S 1 号 E・A、幅 3 mm、サンプル数 20 の平均値)。

実施例 2

実施例 1 において、グラフト共重合体 (A-1) 20 重量%とグラフト共重合体 (B-1) 80 重量%との混合樹脂 6 部のかわりに、グラフト共重合体 (A-1) 45 重量%とグラフト共重合体 (B-1) 55 重量%との混合樹脂 6 部を用いた他は実施例 1 と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得た。得られた塩化ビニル系樹脂組成物から実施例 1 と同様にしてパイプを製造し、その物性を実施例 1 と同様にして調べた。その結果を表 1 に示す。

実施例 3

実施例 1 と同様にして得られたグラフト共重合体ラテックス (G-1) (グラフト共重合体 (A)) 10 重量% (固形分) およびグラフト共重合体ラテックス (G-2) (グラフト共重合体 (B)) 90 重量% (固形分) を混合した後、硫酸で凝固させ、熱処理、脱水処理および乾燥処理に供し、粉末状のグラフト共重合体を得た。

次に、実施例 1 において、グラフト共重合体 (A-1) 20 重量%とグラフト共重合体 (B-1) 80 重量%との混合樹脂 6 部のかわりに、前記粉末状のグラフト共重合体 6 部を用いた他は実施例 1 と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得た。得られた塩化ビニル系樹脂組成物から実施例 1 と同様にしてパイプを製造し、その物性を実施例 1 と同様にして調べた。その結果を表 1 に示す。

比較例 1

実施例 1 において、グラフト共重合体 (A-1) 20 重量%とグラフト共重合体 (B-1) 80 重量%との混合樹脂 6 部のかわりに、グラフト共重合体 (B-

1) のみを 6 部用いた他は実施例 1 と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得た。得られた塩化ビニル系樹脂組成物から実施例 1 と同様にしてパイプを製造し、その物性を実施例 1 と同様にして調べた。その結果を表 1 に示す。

比較例 2

実施例 1 において、グラフト共重合体 (A-1) 20 重量%とグラフト共重合体 (B-1) 80 重量%との混合樹脂 6 部のかわりに、グラフト共重合体 (A-1) のみを 6 部用いた他は実施例 1 と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得た。得られた塩化ビニル系樹脂組成物から実施例 1 と同様にしてパイプを製造し、その物性を実施例 1 と同様にして調べた。その結果を表 1 に示す。

比較例 3

実施例 1 と同様にして得られたゴムラテックス (R-2) 29 部 (固形分)、水 142 部、硫酸第一鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0.0014 部、EDTA・2Na 塩 0.0036 部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム 0.14 部、リン酸三カリウム 0.14 部を、攪拌機付き重合容器に仕込み、ブチルアクリレート 70.29 部、ジビニルベンゼン 0.71 部およびジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド 0.071 部の混合液を 50℃で 7.1 時間かけて連続添加し、重合開始から 2 時間、4 時間、6 時間経過後に、それぞれオレイン酸ナトリウム 0.08 部を添加し、後重合 1 時間の後、重合転化率 99 重量%、平均粒子径 0.33 μm のゴムラテックス (R-3) を得た。

前記ゴムラテックス (R-3) 80 部 (固形分)、水 200 部、硫酸第一鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0.002 部、EDTA・2Na 塩 0.004 部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム 0.1 部を混合した後、昇温して混合物の内温を 70℃にした。その後、メチルメタクリレート 18 部、エチルアクリレート 2 部およびクメンハイドロパーオキサイド 0.1 部の混合液を 2 時間 30 分にわたって連続添加し、1 時間の後重合を行って平均粒子径 0.37 μm のグラフト共重合体ラテックス (G-3) を得た。

得られたグラフト共重合体ラテックス (G-3) を硫酸で凝固させ、熱処理、脱水処理、乾燥処理に供し、粉末状のグラフト共重合体 (A-2) を得た。

次に、実施例 1 において、グラフト共重合体 (A-1) 20 重量%とグラフト

共重合体 (B-1) 80 重量%との混合樹脂 6 部のかわりに、グラフト共重合体 (A-2) 6 部を用いた他は実施例 1 と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得た。得られた塩化ビニル系樹脂組成物から実施例 1 と同様にしてパイプを製造し、その物性を実施例 1 と同様にして調べた。その結果を表 1 に示す。

比較例 4

実施例 1 において、グラフト共重合体 (A-1) 20 重量%とグラフト共重合体 (B-1) 80 重量%との混合樹脂 6 部のかわりに、グラフト共重合体 (A-1) 60 重量%とグラフト共重合体 (B-1) 40 重量%との混合樹脂 6 部を用いた他は実施例 1 と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得た。得られた塩化ビニル系樹脂組成物から実施例 1 と同様にしてパイプを製造し、その物性を実施例 1 と同様にして調べた。その結果を表 1 に示す。

比較例 5

実施例 1 と同様にして得られたゴムラテックス (R-1) 64 部 (固形分)、ゴムラテックス (R-2) 16 部 (固形分)、水 200 部、硫酸第一鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0.002 部、EDTA・2Na 塩 0.004 部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム 0.1 部を混合したのち、昇温して混合物の内温を 70℃にした。そののち、メチルメタクリレート 18 部、エチルアクリレート 2 部およびクメンハイドロパーオキサイド 0.1 部の混合液を 2 時間 30 分にわたって連続添加し、1 時間の後重合を行って平均粒子径約 0.09 μm のグラフト共重合体ラテックス (G-4) を得た。

得られたグラフト共重合体ラテックス (G-4) を硫酸で凝固させ、熱処理、脱水処理および乾燥処理に供し、粉末状のグラフト共重合体 (A-3) を得た。

次に、実施例 1 において、グラフト共重合体 (A-1) 20 重量%とグラフト共重合体 (B-1) 80 重量%との混合樹脂 6 部のかわりに、グラフト共重合体 (A-3) 6 部を用いた他は実施例 1 と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得た。得られた塩化ビニル系樹脂組成物から実施例 1 と同様にしてパイプを製造し、その物性を実施例 1 と同様にして調べた。その結果を表 1 に示す。

実施例 4

水 200 部、オレイン酸ナトリウム 0.04 部、硫酸第一鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7$

H₂O) 0.001部、エチレンジアミン四酢酸(以下、EDTAという)・2Na塩0.005部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム0.1部、リン酸三カリウム0.2部、ブタジエン19.8部、ブチルアクリレート79.2部およびジビニルベンゼン1部を、攪拌機付き耐圧重合容器に仕込み、内容混合液を50℃にした後、ジ-ブチルパーオキサイド0.1部を添加して重合を開始させた。重合開始から1時間30分、3時間、4時間30分経過後に、それぞれオレイン酸ナトリウム0.1部を添加し、重合開始から6時間の後、重合転化率99%、平均粒子径0.24μm、ガラス転移温度-56℃のゴム状重合体を含むゴムラテックス(R-4)を得た。

次いで上記ゴムラテックス(R-4)210部(固形分70部)、水200部、硫酸第一鉄(FeSO₄・7H₂O)0.002部、EDTA・2Na塩0.004部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム0.1部を、攪拌機付き重合容器に仕込み、混合したのち、昇温して混合物の内温を70℃にした。そののち、メチルメタクリレート25部、ブチルアクリレート3部およびアクリロニトリル2部、クメンハイドロパーオキサイド0.1部の混合液を4時間にわたって連続添加し、1時間の後重合を行って平均粒子径0.27μmのグラフト共重合体ラテックス(G-5)を得た。

得られたグラフト共重合体ラテックス(G-5)を塩化マグネシウムで凝固させ、熱処理、脱水処理および乾燥処理に供し、粉末状のグラフト共重合体(A-4)を得た。

一方で、水200部、オレイン酸ナトリウム1.1部、硫酸第一鉄(FeSO₄・7H₂O)0.001部、エチレンジアミン四酢酸(以下、EDTAという)・2Na塩0.005部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム0.1部、リン酸三カリウム0.2部、ブタジエン19.8部、ブチルアクリレート79.2部およびジビニルベンゼン1部を、攪拌機付き耐圧重合容器に仕込み、内容混合液を50℃にした後、ジ-ブチルパーオキサイド0.1部を添加して重合を開始させた。重合開始から1時間30分、3時間、4時間30分経過後に、それぞれオレイン酸ナトリウム0.3部を添加し、重合開始から6時間の後、重合転化率99%、平均粒子径0.07μm、ガラス転移温度-56℃のゴム状重

合体を含むゴムラテックス (R-5) を得た。

次いで上記ゴムラテックス (R-5) 210部 (固形分70部)、水200部、硫酸第一鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0.002部、EDTA・2Na塩0.004部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム0.1部を、攪拌機付き重合容器に仕込み、混合したのち、昇温して混合物の内温を70℃にした。そののち、メチルメタクリレート25部、ブチルアクリレート3部およびアクリロニトリル2部、クメンハイドロパーオキサイド0.1部の混合液を4時間にわたって連続添加し、1時間の後重合を行って平均粒子径0.08 μm のグラフト共重合体ラテックス (G-6) を得た。

得られたグラフト共重合体ラテックス (G-6) を塩化マグネシウムで凝固させ、熱処理、脱水処理および乾燥処理に供し、粉末状のグラフト共重合体 (B-2) を得た。

グラフト共重合体 (A-4) 30重量%とグラフト共重合体 (B-2) 70重量%との混合樹脂15部、ジオクチル錫メルカプチド (勝田化工社製、商品名: TM-188J、安定剤) 3部、塩化ビニル樹脂 (鐘淵化学工業社製、商品名: S-700、平均重合度700) 100部、塩化ビニル樹脂用加工助剤 (鐘淵化学工業社製、商品名: カネエースPA-20) 1部、ポリエチレンワックス (アライドケミカル社製、商品名: AC-6A) 2部をブレンダーに投入し、120℃まで昇温させながら混合した後、室温まで冷却して塩化ビニル系樹脂組成物を得た。

得られた塩化ビニル系樹脂組成物を、40mm押出機 (TABATA社製、HV-40-28) にて造粒し、ペレットを得た。

[押出条件 (設定温度)]

(シリンダー)	C 1	160℃
	C 2	170℃
	C 3	170℃
	C 4	170℃
	C 5	170℃
(ダイ)	D 1	170℃

得られたペレットを、射出成形機（N I S S E I 社製、射出成形機 F D - 1 5 0）を用いて次の成形条件（設定温度）にて射出成形に供し、アイゾット試験片（J I S 2 号 A、幅 5 mm）および平板（1 5 0 mm x 1 0 0 mm x 3 mm）を得た。

[射出成形条件（設定温度）]

（シリンダー） C 1 1 7 0 °C

C 2 1 7 5 °C

C 3 1 8 0 °C

（ノズル） N T 1 8 0 °C

冷却 4 0 °C

次に、得られた成形体の物性として、アイゾット強度および面衝撃強度を次の方法に従って調べた。結果を表 2 に示す。

（ハ）アイゾット試験

J I S K 7 1 1 0 に記載の方法に準拠してアイゾット強度（kJ/m²）を測定した（サンプル数 2 0 の平均値）。

（ニ）面衝撃試験

ハイ・レート・インパクト・テスター（レオメトリクス社製）、5/8" R 撃芯を用い、測定速度 5 m/秒、測定温度 2 3 °C にて平板を打ち抜き、脆性亀裂を有さない破壊サンプルの出現率（以下、延性破壊率と言う。この値が高いものほど高強度であると判定する）を測定した（サンプル数 2 0）。

なお、表 1、2 中には、グラフト共重合体（A）およびグラフト共重合体（B）中のゴム状重合体（a'）の含有量（重量%）、ならびにグラフト共重合体（A）およびグラフト共重合体（B）それぞれの平均粒子径、混合方法（粉末混合は粉末状の共重合体を混合すること、ラテックス混合はグラフト共重合体ラテックスを混合すること、スラリー混合はラテックスを酸または塩にて凝固して得られたスラリー同士を混合することを示す）および配合割合（グラフト共重合体（A）/グラフト共重合体（B）（重量比））もあわせて示す。

実施例 5

実施例 4 と同様にして得られたグラフト共重合体ラテックス（G-5）（グラ

フト共重合体 (A))、およびグラフト共重合体ラテックス (G-6) (グラフト共重合体 (B)) をそれぞれ個別に塩化マグネシウムで凝固させ、凝固スラリー (S-1) および凝固スラリー (S-2) を得た。次に、凝固スラリー (S-1) 15部 (固形分) と凝固スラリー (S-2) 85部 (固形分) とを混合した後、熱処理、脱水処理および乾燥処理に供し、粉末状のグラフト共重合体を得た。

次に、実施例4において、グラフト共重合体 (A-4) 30重量%とグラフト共重合体 (B-2) 70重量%との混合樹脂15部のかわりに、前記粉末状のグラフト共重合体を15部用いた他は実施例4と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得た。得られた塩化ビニル系樹脂組成物から実施例4と同様にしてアイゾット試験片および平板を製造し、それらの物性を実施例4と同様にして調べた。結果を表2に示す。

実施例6

実施例4と同様にして得られたグラフト共重合体ラテックス (G-5) (グラフト共重合体 (A)) 35重量% (固形分)、およびグラフト共重合体ラテックス (G-6) (グラフト共重合体 (B)) 65重量% (固形分) を混合した後、塩化マグネシウムで凝固させ、熱処理、脱水処理および乾燥処理に供し、粉末状のグラフト共重合体を得た。

次に、実施例4において、グラフト共重合体 (A-4) 30重量%とグラフト共重合体 (B-2) 70重量%との混合樹脂15部のかわりに、前記粉末状のグラフト共重合体を15部用いた他は実施例4と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得た。得られた塩化ビニル系樹脂組成物から実施例4と同様にしてアイゾット試験片および平板を製造し、それらの物性を実施例4と同様にして調べた。結果を表2に示す。

実施例7

水200部、オレイン酸ナトリウム0.2部、硫酸第一鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0.001部、エチレンジアミン四酢酸 (以下、EDTAという) $\cdot 2\text{Na}$ 塩0.005部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム0.1部、リン酸三カリウム0.2部、ブタジエン19.8部、ブチルアクリレート79.2部およびジビニルベンゼン1部を、攪拌機付き耐圧重合容器に仕込み、内容混合

液を 50℃にした後、ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド 0.1部を添加して重合を開始させた。重合開始から 1時間 30分、3時間、4時間 30分経過後に、それぞれオレイン酸ナトリウム 0.15部を添加し、重合開始から 6時間の後、重合転化率 99%、平均粒子径 0.16 μm 、ガラス転移温度 -56℃のゴム状重合体を含むゴムラテックス (R-6) を得た。

次いで上記ゴムラテックス (R-6) 210部 (固形分 70部)、水 200部、硫酸第一鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0.002部、EDTA・2Na塩 0.004部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム 0.1部を、攪拌機付き重合容器に仕込み、混合したのち、昇温して混合物の内温を 70℃にした。そののち、メチルメタクリレート 25部、ブチルアクリレート 3部およびアクリロニトリル 2部、クメンハイドロパーオキサイド 0.1部の混合液を 4時間にわたって連続添加し、1時間の後重合を行って平均粒子径 0.18 μm のグラフト共重合体ラテックス (G-7) を得た。

得られたグラフト共重合体ラテックス (G-7) (グラフト共重合体 (A)) 30重量% (固形分) と、実施例 4と同様にして得られたグラフト共重合体ラテックス (G-6) (グラフト共重合体 (B)) 70重量% (固形分) を混合した後、塩化マグネシウムで凝固し、熱処理、脱水処理および乾燥処理に供し、粉末状のグラフト共重合体 (A-5) を得た。

次に、実施例 4において、グラフト共重合体 (A-4) 30重量%とグラフト共重合体 (B-2) 70重量%との混合樹脂 15部のかわりに、前記粉末状のグラフト共重合体を 15部用いた他は実施例 4と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得た。得られた塩化ビニル系樹脂組成物から実施例 4と同様にしてアイゾット試験片および平板を製造し、それらの物性を実施例 4と同様にして調べた。結果を表 2 に示す。

比較例 6

実施例 4と同様にして得られたゴムラテックス (R-4) 210部 (固形分 70部)、水 200部、硫酸第一鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0.002部、EDTA・2Na塩 0.004部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム 0.1部を、攪拌機付き重合容器に仕込み、混合したのち、昇温して混合物の内温を

70℃にした。そののち、スチレン30部、クメンハイドロパーオキサイド0.4部の混合液を4時間にわたって連続添加し、1時間の後重合を行って平均粒子径0.27μmのグラフト共重合体ラテックス(G-8)を得た。

得られたグラフト共重合体ラテックス(G-8)を塩化マグネシウムで凝固させ、熱処理、脱水処理および乾燥処理に供し、粉末状のグラフト共重合体(A-6)を得た。

一方で、実施例4と同様にして得られたゴムラテックス(R-5)210部(固形分70部)、水200部、硫酸第一鉄($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)0.002部、EDTA・2Na塩0.004部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム0.1部を、攪拌機付き重合容器に仕込み、混合したのち、昇温して混合物の内温を70℃にした。そののち、スチレン30部、クメンハイドロパーオキサイド0.4部の混合液を4時間にわたって連続添加し、1時間の後重合を行って平均粒子径0.08μmのグラフト共重合体ラテックス(G-9)を得た。

得られたグラフト共重合体ラテックス(G-9)を塩化マグネシウムで凝固させ、熱処理、脱水処理および乾燥処理に供し、粉末状のグラフト共重合体(B-3)を得た。

次に、実施例4において、グラフト共重合体(A-4)30重量%とグラフト共重合体(B-2)70重量%との混合樹脂15部のかわりに、グラフト共重合体(A-6)30重量%とグラフト共重合体(B-3)70重量%との混合樹脂15部を用いた他は実施例4と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得た。得られた塩化ビニル系樹脂組成物から実施例4と同様にしてアイゾット試験片および平板を製造し、それらの物性を実施例4と同様にして調べた。結果を表3に示す。

比較例7

水200部、オレイン酸ナトリウム0.044部、硫酸第一鉄($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)0.001部、エチレンジアミン四酢酸(以下、EDTAという)・2Na塩0.005部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム0.1部、リン酸三カリウム0.2部、ブタジエン12.4部、ブチルアクリレート28部、メチルメタクリレート18.6部、スチレン40部およびジビニルベンゼン1部を、攪拌機付き耐圧重合容器に仕込み、内容混合液を50℃にした後、ジトーブ

チルパーオキサイド 0.1部を添加して重合を開始した。重合開始から1時間30分、3時間、4時間30分経過後に、それぞれオレイン酸ナトリウム 0.1部を添加し、重合開始から6時間の後、重合転化率 99%、平均粒子径 0.23 μm 、ガラス転移温度 12°Cの重合体を含むラテックス (R-7) を得た。

次いで前記ラテックス (R-7) 210部 (固形分 70部)、水 200部、硫酸第一鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0.002部、EDTA・2Na塩 0.004部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム 0.1部を、攪拌機付き重合容器に仕込み、混合したのち、昇温して混合物の内温を 70°Cにした。そののち、メチルメタクリレート 25部、ブチルアクリレート 3部およびアクリロニトリル 2部、クメンハイドロパーオキサイド 0.1部の混合液を4時間にわたって連続添加し、1時間の後重合を行って平均粒子径 0.26 μm のグラフト共重合体ラテックス (G-10) を得た。

得られたグラフト共重合体ラテックス (G-10) を塩化マグネシウムで凝固させ、熱処理、脱水処理および乾燥処理に供し、粉末状のグラフト共重合体 (A-7) を得た。

一方で、水 200部、オレイン酸ナトリウム 1.6部、硫酸第一鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0.001部、エチレンジアミン四酢酸 (以下、EDTAという) ・2Na塩 0.005部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム 0.1部、リン酸三カリウム 0.2部、ブタジエン 12.4部、ブチルアクリレート 28部、メチルメタクリレート 18.6部、スチレン 40部およびジビニルベンゼン 1部を、攪拌機付き耐圧重合容器に仕込み、内容混合液を 50°Cにした後、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド 0.1部を添加して重合を開始した。重合開始から1時間30分、3時間、4時間30分経過後に、それぞれオレイン酸ナトリウム 0.3部を添加し、重合開始から6時間の後、重合転化率 99%、平均粒子径 0.06 μm 、ガラス転移温度 12°Cの重合体を含むラテックス (R-8) を得た。

次いで前記ラテックス (R-8) 210部 (固形分 70部)、水 200部、硫酸第一鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0.002部、EDTA・2Na塩 0.004部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム 0.1部を、攪拌機付き重合容器に仕込み、混合したのち、昇温して混合物の内温を 70°Cにした。そのの

ち、メチルメタクリレート 25 部、ブチルアクリレート 3 部およびアクリロニトリル 2 部、クメンハイドロパーオキサイド 0.1 部の混合液を 4 時間にわたって連続添加し、1 時間の後重合を行って平均粒子径 0.07 μm のグラフト共重合体ラテックス (G-11) を得た。

得られたグラフト共重合体ラテックス (G-11) を塩化マグネシウムで凝固させ、熱処理、脱水処理および乾燥処理に供し、粉末状のグラフト共重合体 (B-4) を得た。

次に、実施例 4 において、グラフト共重合体 (A-4) 30 重量%とグラフト共重合体 (B-2) 70 重量%との混合樹脂 15 部のかわりに、グラフト共重合体 (A-7) 30 重量%とグラフト共重合体 (B-4) 70 重量%との混合樹脂 15 部を用いた他は実施例 4 と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得た。得られた塩化ビニル系樹脂組成物から実施例 4 と同様にしてアイゾット試験片および平板を製造し、それらの物性を実施例 4 と同様にして調べた。結果を表 3 に示す。

比較例 8

次に、実施例 4 において、グラフト共重合体 (A-4) 30 重量%とグラフト共重合体 (B-2) 70 重量%との混合樹脂 15 部のかわりに、グラフト共重合体 (A-4) 70 重量%とグラフト共重合体 (B-2) 30 重量%との混合樹脂 15 部を用いた他は実施例 4 と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得た。得られた塩化ビニル系樹脂組成物から実施例 4 と同様にしてアイゾット試験片および平板を製造し、それらの物性を実施例 4 と同様にして調べた。結果を表 3 に示す。

比較例 9

次に、実施例 4 において、グラフト共重合体 (A-4) 30 重量%とグラフト共重合体 (B-2) 70 重量%との混合樹脂 15 部のかわりに、グラフト共重合体 (A-4) のみ 15 部を用いた他は実施例 4 と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得た。得られた塩化ビニル系樹脂組成物から実施例 4 と同様にしてアイゾット試験片および平板を製造し、それらの物性を実施例 4 と同様にして調べた。結果を表 3 に示す。

比較例 10

次に、実施例 4 において、グラフト共重合体 (A-4) 30 重量%とグラフト

共重合体 (B-2) 70 重量%との混合樹脂 15 部のかわりに、グラフト共重合体 (B-2) のみ 15 部を用いた他は実施例 4 と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得た。得られた塩化ビニル系樹脂組成物から実施例 4 と同様にしてアイゾット試験片および平板を製造し、それらの物性を実施例 4 と同様にして調べた。結果を表 3 に示す。

比較例 1 1

実施例 4 と同様にして得られたゴムラテックス (R-5) 210 部 (固形分 70 部)、水 200 部、硫酸第一鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0.002 部、EDTA・2Na 塩 0.004 部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム 0.1 部を、攪拌機付き重合容器に仕込み、混合したのち、昇温して混合物の内温を 70℃にした。これに塩酸 0.23 部 (1%水溶液) を 1 時間かけて添加した後、水酸化ナトリウム 0.3 部を添加した。そののち、メチルメタクリレート 25 部、ブチルアクリレート 3 部およびアクリロニトリル 2 部、クメンハイドロパーオキシド 0.1 部の混合液を 4 時間にわたって連続添加し、1 時間の後重合を行って平均粒子径 0.24 μm のグラフト共重合体ラテックス (G-12) を得た。

得られたグラフト共重合体ラテックス (G-12) を塩化マグネシウムで凝固させ、熱処理、脱水処理および乾燥処理に供し、粉末状のグラフト共重合体を得た。

次に、実施例 4 において、グラフト共重合体 (A-4) 30 重量%とグラフト共重合体 (B-2) 70 重量%との混合樹脂 15 部のかわりに、前記グラフト共重合体 15 部を用いた他は実施例 4 と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得た。得られた塩化ビニル系樹脂組成物から実施例 4 と同様にしてアイゾット試験片および平板を製造し、それらの物性を実施例 4 と同様にして調べた。結果を表 3 に示す。

比較例 1 2

実施例 7 と同様にして得られたゴムラテックス (R-6) 90 部 (固形分 30 部)、水 200 部、硫酸第一鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0.002 部、EDTA・2Na 塩 0.004 部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム 0.2 部を、攪拌機付き重合容器に仕込み、混合したのち、昇温して混合物の内温を

70℃にした。そののち、メチルメタクリレート58.3部、ブチルアクリレート7部およびアクリロニトリル4.7部、クメンハイドロパーオキサイド0.23部の混合液を9時間にわたって連続添加した。重合開始後3時間、6時間経過後に、オレイン酸ナトリウム0.1部を添加した。1時間の後重合を行って平均粒子径0.25 μm のグラフト共重合体ラテックス (G-13) を得た。

次いで、実施例4と同様にして得られたゴムラテックス (R-5) 90部 (固形分30部)、水200部、硫酸第一鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0.002部、EDTA・2Na塩0.004部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム0.2部を、攪拌機付き重合容器に仕込み、混合したのち、昇温して混合物の内温を70℃にした。そののち、メチルメタクリレート58.3部、ブチルアクリレート7部およびアクリロニトリル4.7部、クメンハイドロパーオキサイド0.23部の混合液を9時間にわたって連続添加した。重合開始後3時間、6時間経過後に、オレイン酸ナトリウム0.4部を添加した。1時間の後重合を行って平均粒子径0.10 μm のグラフト共重合体ラテックス (G-14) を得た。

得られたグラフト共重合体ラテックス (G-13) (グラフト共重合体 (A)) 30重量% (固形分) およびグラフト共重合体ラテックス (G-14) (グラフト共重合体 (B)) 70重量% (固形分) を混合した後、塩化マグネシウムで凝固させ、熱処理、脱水処理および乾燥処理に供し、粉末状のグラフト共重合体を得た。

次に、実施例4において、グラフト共重合体 (A-4) 30重量%とグラフト共重合体 (B-2) 70重量%との混合樹脂15部のかわりに、前記粉末状のグラフト共重合体15部を用いた他は実施例4と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得た。得られた塩化ビニル系樹脂組成物から実施例4と同様にしてアイゾット試験片および平板を製造し、それらの物性を実施例4と同様にして調べた。結果を表3に示す。

表 1

	グラフト共重合体						パイプの物性	
	グラフト共重合体(A)		グラフト共重合体(B)		混合方法	グラフト共重合体(A) ／グラフト共重合体(B) (重量比)	落錘強度 H ₅₀ (m)	シャルピー 強度 (kJ/m ²)
	ゴム状重合体 (a')の含有量 (重量%)	平均粒子径 (μm)	ゴム状重合体 (a')の含有量 (重量%)	平均粒子径 (μm)				
実施例1	80	0.24	80	0.09	粉末混合	20/80	3.40	110
2	80	0.24	80	0.09	粉末混合	45/55	3.10	110
3	80	0.24	80	0.09	ラテックス 混合	10/90	3.50	100
比較例 1	—	—	80	0.09	—	0/100	3.00	30
2	80	0.24	—	—	—	100/0	1.80	80
3	80	0.37	—	—	—	100/0	1.50	90
4	80	0.24	80	0.09	粉末混合	60/40	2.20	70
5	—	—	80	0.09	—	0/100	2.10	40

表 2

実施例 番号	グラフト共重合体						成形体の物性		
	グラフト共重合体(A)		グラフト共重合体(B)		混合方法	グラフト共重合体(A) /グラフト共重合体(B) (重量比)	特徴	面衝撃強度 (延性破壊率)	アイゾット強度
	ゴム状重合体 (a')の含有量 (重量%)	平均粒子径 (μm)	ゴム状重合体 (a')の含有量 (重量%)	平均粒子径 (μm)					
4	70	0.27	70	0.08	粉末混合	30/70	—	85%	23℃ (kJ/m^2)
5	70	0.27	70	0.08	スラリー 混合	15/85	—	85%	0℃ (kJ/m^2)
6	70	0.27	70	0.08	ラテックス 混合	35/65	—	75%	70
7	70	0.18	70	0.08	ラテックス 混合	30/70	—	85%	65

表 3

比較例 番号	グラフト共重合体						成形体の物性			
	グラフト共重合体 (A)		グラフト共重合体 (B)		混合方法	グラフト共重合体 (A) ／グラフト共重合体 (B) (重量比)	特徴	面衝撃強度 (延性破壊率)	アイゾット強度	
	ゴム状重合体 (a')の含有量 (重量%)	平均粒子径 (μm)	ゴム状重合体 (a')の含有量 (重量%)	平均粒子径 (μm)					23℃ (kJ/m^2)	0℃ (kJ/m^2)
6	70	0.27	70	0.08	粉末混合	30／70	グラフト成分： ポリスチレン	5%	11	6.9
7	70	0.27	70	0.08	ラテックス 混合	30／70	幹ポリマーのTg: 12℃	0%	8.4	6.7
8	70	0.27	70	0.08	粉末混合	70／30	—	35%	50	10.5
9	70	0.27	—	—	—	100／0	—	15%	55	9.5
10	—	—	70	0.08	—	0／100	—	80%	20	8.1
11	70	0.22	—	—	—	0／100	幹ポリマー：酸肥大大	30%	50	10.1
12	30	0.27	30	0.08	ラテックス 混合	30／70	—	25%	30	7.6

表 1 に示された結果から、実施例 1 ～ 3 で得られた本発明の塩化ビニル系樹脂組成物を成形して製造されたパイプは、比較例 1 ～ 5 のパイプと対比して、いずれも落錘強度が 3.00 m 以上、シャルピー強度が 100 kJ/m² 以上であり、両強度のバランスが良好であることがわかる。

また、表 2 および表 3 に示された結果から、実施例 4 ～ 7 で得られた本発明の塩化ビニル系樹脂組成物を成形して製造されたアイゾット試験片および平板は、比較例 6 ～ 12 のアイゾット試験片および平板と対比して、いずれもアイゾット強度が 60 kJ/m² (23℃) 以上・10 kJ/m² (0℃) 以上、面衝撃強度（延性破壊率）が 75 % 以上であり、両強度のバランスが良好であることがわかる。

産業上の利用可能性

本発明の塩化ビニル系樹脂組成物は、延性的な破壊の評価の代表例である落錘強度および脆性的な破壊の評価の代表例であるシャルピー強度のバランスが良好であり、耐衝撃性に優れ、例えば押出成形法や射出成形法などによるパイプ、窓枠、継ぎ手、フェンス、ドア、スイッチボックスなどの成形体の製造に好適に使用し得ると言う効果を奏する。

請 求 の 範 囲

1. 〔1〕 (i) ブタジエン単量体およびアクリル酸アルキルエステル単量体の少なくともいずれかで構成されている単量体 (a-1) 50~100重量%、芳香族ビニル単量体 (a-2) 0~50重量%、単量体 (a-1) および単量体 (a-2) と共重合可能なビニル単量体 (a-3) 0~20重量%、ならびに非共役多官能性単量体 (a-4) 0~5重量%からなる単量体混合物 (a) を重合して得られ、かつガラス転移温度が0℃以下であるゴム状重合体 (a') 50~90重量%の割合で含み、

(ii) メタクリル酸アルキルエステル単量体 (b-1) 10~100重量%、アクリル酸アルキルエステル単量体 (b-2) 0~60重量%、芳香族単量体 (b-3) 0~90重量%、シアン化ビニル単量体 (b-4) 0~25重量%ならびに上記単量体 (b-1)、単量体 (b-2)、単量体 (b-3) および単量体 (b-4) と共重合可能なビニル単量体 (b-5) 0~20重量%からなる単量体混合物 (b) を重合して得られる重合体 (b') を10~50重量%の割合で含み (ここで、ゴム状重合体 (a') と重合体 (b') の合計は100重量%である)、そして

(iii) 平均粒子径が0.15 μm 以上である、
ゴム状重合体 (a') を幹ポリマーとして、これに単量体混合物 (b) をグラフト共重合して得られるグラフト共重合体 (A)、および、

〔2〕 (i) 上記ゴム状重合体 (a') を50~90重量%の割合で含み、
(ii) 上記重合体 (b') を10~50重量%の割合で含み (ここで、ゴム状重合体 (a') と重合体 (b') の合計は100重量%である)、そして、

(iii) 平均粒子径が0.03~0.13 μm である、
ゴム状重合体 (a') を幹ポリマーとして、これに単量体混合物 (b) をグラフト共重合して得られるグラフト共重合体 (B)、
を混合して得られ、かつ上記グラフト共重合体 (A) がグラフト共重合体 (A) と上記グラフト共重合体 (B) との合計量の5重量%以上50重量%未満を占めることを特徴とするグラフト共重合体組成物。

2. グラフト共重合体 (A) がグラフト共重合体 (A) と上記グラフト共重合体 (B) との合計量の 10 ~ 40 重量% を占めることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載のグラフト共重合体組成物。

3. グラフト共重合体 (A) がグラフト共重合体 (A) と上記グラフト共重合体 (B) との合計量の 15 ~ 35 重量% を占めることを特徴とする請求の範囲第 2 項に記載のグラフト共重合体組成物。

4. グラフト共重合体 (A) の平均粒子径が 0.16 ~ 0.5 μm であることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載のグラフト共重合体組成物。

5. グラフト共重合体 (A) の平均粒子径が 0.17 ~ 0.28 μm であることを特徴とする請求の範囲第 4 項に記載のグラフト共重合体組成物。

6. グラフト共重合体 (B) の平均粒子径が 0.05 ~ 0.12 μm であることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載のグラフト共重合体組成物。

7. 単量体 (a-1) が、0 ~ 25 重量% のブタジエン単量体と 75 ~ 100 重量% のアクリル酸アルキルエステル単量体 (ここで、両者の合計は 100 重量% である) とから構成されていることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載のグラフト共重合体組成物。

8. 単量体 (a-1) がアクリル酸アルキルエステル単量体のみから構成されていることを特徴とする請求の範囲第 7 項に記載のグラフト共重合体組成物。

9. 単量体混合物 (a) に、芳香族ビニル単量体 (a-2) が含有されていないことを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載のグラフト共重合体組成物。

10. 単量体混合物 (a) に、ビニル単量体 (a-3) が含有されていないことを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載のグラフト共重合体組成物。

11. 単量体混合物 (a) に含有されている非共役多官能性単量体 (a-4) の割合が 0.1 ~ 3 重量% であることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載のグラフト共重合体組成物。

12. メタクリル酸アルキルエステル単量体 (b-1) に、メチルメタクリレート単量体が 60 ~ 100 重量% の割合で含有されていることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載のグラフト共重合体組成物。

13. メタクリル酸アルキルエステル単量体 (b-1) に、メチルメタクリレー

ト単量体が80～100重量%の割合で含有されていることを特徴とする請求の範囲第12項に記載のグラフト共重合体組成物。

14. 単量体混合物(b)に、メタクリル酸アルキルエステル単量体(b-1)が60～100重量%の割合で、アクリル酸アルキルエステル単量体(b-2)が0～40重量%割合で、各々含有されていることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のグラフト共重合体組成物。

15. 単量体混合物(b)に、芳香族ビニル単量体(b-3)が0～10重量%の割合含有されていることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のグラフト共重合体組成物。

16. 単量体混合物(b)に、芳香族ビニル単量体(b-3)が含有されていないことを特徴とする請求の範囲第15項に記載のグラフト共重合体組成物。

17. 単量体混合物(b)に、シアン化ビニル単量体(b-4)が含有されていないことを特徴とする請求の範囲第1項に記載のグラフト共重合体組成物。

18. 単量体混合物(b)に、ビニル単量体(b-5)が含有されていないことを特徴とする請求の範囲第1項に記載のグラフト共重合体組成物。

19. 請求の範囲第1項に記載のグラフト共重合体組成物1～30重量%と塩化ビニル系樹脂(C)99～70重量%(ここで、両者の合計は100重量%である)とを混合して得られることを特徴とする塩化ビニル系樹脂組成物。

20. 請求の範囲第19項に記載の塩化ビニル系樹脂組成物を成形してなる成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/04132

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08L51/04, C08L55/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08L51/04, C08L55/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 09-278978 A (Denki Kagaku Kogyo K. K.), 28 October, 1997 (28.10.97), Claims; Par. Nos. [0008] to [0009], [0013] to [0016] Claims; Par. Nos. [0008] to [0009], [0013] to [0016] (Family: none)	1-18 19-20
X A	JP 06-240100 A (Monsant Kasei K.K.), 30 August, 1994 (30.08.94), Claims; Par. Nos. [0001], [0014] to [0015], [0020] to [0021], [0025] to [0026] Claims; Par. Nos. [0001], [0014] to [0015], [0020] to [0021], [0025] to [0026] (Family: none)	1-18 19-20
A	JP 10-324787 A (Kuraray Co., Ltd.), 08 December, 1998 (08.12.98), Claims (Family: none)	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 July, 2001 (17.07.01)Date of mailing of the international search report
31 July, 2001 (31.07.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08L51/04, C08L55/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08L51/04, C08L55/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 09-278978 A (電気化学工業株式会社) 28. 10月. 1997 (28. 10. 97) 特許請求の範囲、段落0008-段落0009、段落0013-段落0016	1-18
A	特許請求の範囲、段落0008-段落0009、段落0013-段落0016 ファミリーなし	19-20
	JP 06-240100 A (モンサント化成株式会社) 30. 8月. 1994 (30. 08. 94)	

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 07. 01

国際調査報告の発送日

31.07.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原田 隆興



4 J

9167

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	特許請求の範囲、段落0001、段落0014-段落0015、段落0020-段落0021、段落0025-段落0026	1-18
A	特許請求の範囲、段落0001、段落0014-段落0015、段落0020-段落0021、段落0025-段落0026 ファミリーなし	19-20
A	JP 10-324787 A (株式会社クラレ) 8. 12月. 1998 (08. 12. 98) 特許請求の範囲 ファミリーなし	1-20

Mullis, Jeffrey

From: Seidleck, James
Sent: Tuesday, April 08, 2003 4:55 PM
To: Acquah, Sam; Asinovsky, Olga; Bagwell, Melanie; Berman, Susan; Boykin, Terressa; Cooney, John; Foelak, Morton; Gorr, Rachel; Hampton-Hight, Pat; McClendon, Sanza; Mullis, Jeffrey; Nutter, Nathan; Rajguru, Umakant; Sergeant, Rabon; Tran, Thao; travis Ribar (E-mail); Truong, Duc; Woodward, Ana
Subject: revised IFP program

I just got out of a training class on this. The changes are just bookkeeping since by law there can be only be 6 workdays in a week and there must be 1 core hour. The program is putting no restrictions on what you can do. If you work on Sunday they designed a credit hour system. The credit hours earned could be used to take time off at a later point in the biweek, so in effect you can still work hours on Sunday. Before you work hours on Sunday that are not Overtime or Comp time, please see me for more details. We might get together on this next week.

Thanks , Jim

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] They are graft copolymer A shown below, graft copolymer B, and the hard polymer C Following (1) - (2)

Thermoplastics constituent which contains by the composition ratio of a formula and is characterized by the bird clapper.

Graft copolymer A: Graft copolymer A is defined as follows. That it is the graft copolymer from which the weighted-mean particle diameter carried out the emulsion polymerization of the monomer mixture 45 which consists of 40 - 80 % of the weight of aromatic vinyl monomers, 20 - 60 % of the weight of vinylicyanide monomers, and 0 - 20 % of the weight of other vinyl monomers in which these and copolymerization are possible - the 450 weight sections, and obtained them under existence of the diene system gum polymer latex 100 weight section (solid-content criteria) which is 0.10-0.65 micrometers, graft copolymer B: Graft copolymer B be defined as follows.

(1) Under existence of the acrylic gum polymer latex 100 weight section (solid-content criteria) whose weighted-mean particle diameter is 0.05-0.50 micrometers 40 - 80 % of the weight of aromatic vinyl monomers, 20 - 60 % of the weight of vinylicyanide monomers, And it is the graft copolymer which was made to carry out the emulsion polymerization more than of the monomer mixture 200 weight section which consists of 0 - 20 % of the weight of other vinyl monomers in which these and copolymerization are possible, and obtained it, (2) 70 - 100 % of the weight of ester compounds of the monohydric alcohol and the acrylic acid whose acrylic gum polymers are 2-12 carbon numbers, That they are 0 - 30 % of the weight of other vinyl monomers in which these and copolymerization are possible, and the polymer which was made to carry out the emulsion polymerization of the monomer mixture which consists of 0 - 3 % of the weight of polyfunctional vinyl monomers, and obtained it, hard copolymer C The hard copolymer C is defined as follows.

(1) The hard copolymer which was made to carry out the polymerization of the monomer mixture which consists of 40 - 80 % of the weight of aromatic vinyl monomers, 20 - 60 % of the weight of vinylicyanide monomers, and 0 - 20 % of the weight of other vinyl monomers in which these and copolymerization are possible, and obtained it.

[Equation 1]

グラフト共重合体Aからのゴム質重合体

$$0.20 \leq \frac{\text{グラフト共重合体Aからのゴム質重合体}}{\text{グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体}} < 0.90 \quad (1)$$

グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体

[Equation 2]

グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体

$$0.05 \leq \frac{\text{グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体}}{\text{グラフト共重合体A及びB+硬質共重合体C}} < 0.50 \quad (3)$$

グラフト共重合体A及びB+硬質共重合体C

[Translation done.]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/04132

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl.⁷ C08L51/04, C08L55/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int. Cl.⁷ C08L51/04, C08L55/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 09-278978 A (Denki Kagaku Kogyo K. K.), 28 October, 1997 (28.10.97), Claims; Par. Nos. [0008] to [0009], [0013] to [0016] Claims; Par. Nos. [0008] to [0009], [0013] to [0016] (Family: none)	1-18 19-20
X A	JP 06-240100 A (Monsant Kasei K.K.), 30 August, 1994 (30.08.94), Claims; Par. Nos. [0001], [0014] to [0015], [0020] to [0021], [0025] to [0026] Claims; Par. Nos. [0001], [0014] to [0015], [0020] to [0021], [0025] to [0026] (Family: none)	1-18 19-20
A	JP 10-324787 A (Kuraray Co., Ltd.), 08 December, 1998 (08.12.98), Claims (Family: none)	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance
"B" earlier document but published on or after the international filing
date
"L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means
"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art
"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 July, 2001 (17.07.01)

Date of mailing of the international search report
31 July, 2001 (31.07.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



1

2